C09D 3/70



印发明专利申请公开说明书

(11) CN 85 1 03494 A

43]公开日 1986年11月12日

(21)申请号 85 1 03494

(22)申请日 85.5.18

[71]申请人 字部兴产株式会社

地址 日本山口县宇部市西本町1丁目12番

32号

[72]发明人 板谷博 稻池稔弘 山本修二

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 代理部 代理人 刘梦梅 崔晓光

[54]发明名称 芳香族聚酰亚胺组合物

[57]摘要

可用来生产成型制品如薄膜、或用作滑漆、喷漆或粘合剂之芳香族聚酰亚胺组合物,含高分子量芳香族聚酰亚胺树脂是芳香族四羧酸组分与芳香族二胺组分的缩聚一亚胺化反应产物,芳香族四羧酸或其酸酐、盐或酯;芳香二胺含50克分子%以上的4,4′一二氨基一二苯醚。产物溶于下述混合溶液:苯酚或问苯二酚为第一溶剂组分,占10%(重量)以上,与之相配的苯酚或甲酚类为第二溶剂组分。

/.芳香族聚酰亚胺组合物。 其中包括:

- (1)南分子量芳香族聚酰亚胺树脂。它是由芳香族四羧酸组分与芳香族二胺组分经缩聚—亚胺化反应所得的产物。作为主要酸组分的芳香族四羧酸为至少一种从3。4。31。41一联苯四羧酸及其酸酐、盐、和酯中选出的化合物。芳香二胺为4。41一二氨基二苯醚。
- (2)配合溶剂。基本包括:以重量计占10%或更多的第一种溶剂。 其组分为至少一种从案酚或同苯二酚中选出的化合物。还包括与第一溶 剂搭配的第二种溶剂。其组分为至少一种从苯酚或甲酚类中所选的化合物。该芳香族聚酰亚胺树脂溶于这种混合溶剂。
- 2根据权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺组合物。其中。芳香族聚酰亚胺树脂的比浓对数粘度为 0.5 至 4。在 4 一 氯化苯酚中测定。溶液浓度为 0.5 克 / 1 0 0 毫升。测定温度为 5 0 ℃。
- 3.根据权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺组合物。其中。芳香族四 羧酸组分中主要酸成分的用量为 5 0 至 1 0 0 克分子%。

以根据权利要求1所述的芳香族聚酰亚胺组合物。其中。芳香族四羧酸组分除了含主要酸成分外。还含有辅助酸成分。其基本为至少一种从下列中选择的化合物。苯均四酸、2。3。6。7一案四羧酸、2。3。3。41一二苯甲酮四羧酸、3。31。41一二苯甲酮四羧酸、2。21一双(8。4一二羧苯基)丙烷、双(3。4一二羧苯基)砜双(3。4一二羧苯基)醚及其酸酐、盐和酯,其用量为50克分子9或小于50克分子%。

5.根据权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺组合物。其中。芳香族二 胺组分中的 4。 41 一二氨基二苯醚的用量为 4 0 至 1 0 0 克分子%。

6.根据权利要求1所述的芳香族聚酰亚胺组合物。其中。芳香族:

胺组分除含有4, 4'-二氨基二苯苯醚外, 还含有辅助胺成分, 其为至少一种从下列中选择的化合物, 4, 4'-二胺-, 3, 3'-二甲基联苯、4, 4'-二氨基一二苯基一硫醚、4, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基一3, 3'-二甲基二苯基醚、1, 4-苯二胺、1, 3-苯二胺、4, 4'-二氨基偶氮苯、4, 4'-二氨基二苯基砜以及4, 4'-二氨基一二苯甲酮, 其用量为60克分子%或小于60克分子%。

7.根据权利要求1所述的芳香族聚酰亚胺组合物, 其中, 芳香族聚 酰亚胺在该混合溶剂中的溶解量以重量计为2%至20%。

8含权利要求1所述的芳香族聚酰亚胺的清漆。

#3

芳香族聚酰亚胺组合物

明

本发明有关芳香族聚酰亚胺组合物。 更详细地说。 本发明是关于在芳香族聚酰亚胺组合物中高分子量的芳香族聚酰亚胺的制备。 该聚合物是由一含酸组分。 主要是 3。 4。 3'。 4'一联苯四羧酸。 和一含胺组分。 主要是 4。 4'一二胺基二苯醚。 溶于萘酚或间苯二酚类的混合溶剂中制备而成的。 其具有优良的长期贮存稳定性。 并可用来生产成型制品。 该制品具有优异的力学性能和电性能。

众所周知。芳香族聚酰亚胺的生产分二步进行。在此过程中。芳香族四羧酸组分与芳香族二胺组分在有机极性溶剂中。在较低的温度下。例如30℃或更低一些温度下进行缩聚反应。得到了在有机极性溶剂中溶解的聚酰胺酸。然后。聚酰胺酸转化成相应的芳香族聚酰亚胺。

近来。获悉芳香族聚酰亚胺可采用一步法进行。这就需要选择特殊的芳香族四羧酸组分和特殊的芳香族二胺组分在极性有机溶剂中和较高的温度下进行一步法缩聚和亚胺化。例如: 美国专利说明书3,666,709 号和4。247。443号和日本特许公告46—17145号。47—23191号。47—26878号和48—26958号都叙述了芳香聚酰亚胺溶液的制备过程。在此过程中。芳香酸组分中作为主要酸成分的3。4。3'。41—苯甲酮四羧酸二酸酐与作为芳香酸组分的芳香二胺组分等克分子反应。在苯酚溶剂中。在高温下。以一步法进行缩聚和亚胺化。

同样地, 英国专利说明书, 3, 988, 303号和日本公开特许公告51—81899号也都报导了以一步法生产芳香聚酰亚胺溶液。在此过程中。 酸组分中作为主要酸成分的3, 4, 3'4'—二苯甲酮四羧酸二酐或1, 4, 5, 8一案四羧酸二酐和芳香胺组分以一步法进行

缩聚和亚胺化

此外,日本特许公告47-37706号提及一种聚酰亚胺树脂组合物,该组合物采用脂肪酸的四羧酸组分。

上述先有技术,聚既亚胺组合物或溶液, 当它们制成各种各样的成型制品, 例如膜制品时, 其所得制品的力学性能, 令人很不满意。与通常用二步法生产的聚酰亚胺溶液来制得的聚酰亚胺制品比较, 例如膜制品, 则其拉伸强度很差, 为10~15 %/ ш, 二步法产品是用四羧酸组分, 例如苯均四酸二酐, 与胺组分, 例如4, 4'—二氨基二苯醛进行缩聚和亚胺化反应得到的。

日本公开特许 5 0—1 1 3, 5 9 7 号叙述了由 3, 4,3,41 一联 苯四羧酸或 2, 3, 3', 4' 一联苯四羧酸生产可溶性 潜脉聚酰亚胺的 方法。这种芳香烧聚酰亚胺可溶于苯酚溶制中,例如间一甲酚,或二甲酚。提供可用于涂敷电线或电缆的漆。然而,所得的涂敷膜制品的力学性能不能令人满意。

英国专利说明书4,290,936号叙述了聚酰亚胺组合物的溶液,可用于生产聚酰亚胺的成型制品,例如,聚酰亚胺膜制品,其具有良好的力学性能。这种类型芳香族聚酰亚胺组合物溶液,可由一含80摩尔光或更多的3,4,3',4'一联苯四羧酸的芳香酸组分与一含有70摩尔光或更多的4,4'一二胺基二苯醛的芳香胺组分,在含卤代苯酚化合物的溶剂中,温度为100℃到300℃之下进行缩聚和亚胺化来制取。根据美国专利说明书4,290,936号中的例2,用比浓对数粘度为2.38的聚酰亚胺溶液生产的聚酰亚胺膜制品,具有良好的抗拉强度,21.4公斤/平方毫米,极限伸长为98%。然而,从含有卤代苯酚化合物,例如4一氯代苯酚,4一溴代苯酚或4一氯代苯酚的溶剂中制得的聚酰亚胺溶液来生产聚酰亚胺膜制品和其他成型制品,即使把温度升高,将膜制品或其他制品中的溶剂除掉,这样还会含有少

量的卤化物。在某些场合,使用芳香族聚酰亚胺,例如在电子器件中,用作高精度的电路板时,卤素化合物是严格被禁止的,因为他们会引起电子器件电性能的下降。可用作溶剂的还有同一硝基苯酚和邻苯二酚,可以溶解以重量计 5 %的高分子量芳香族聚酰亚胺树脂,然而,当采用间一硝基苯酚时,所得组合物的成本变得更高,因为间一硝基苯酚价格高,并且用蒸馏法从所得成型制品中除去和分离间一硝基苯酚也是困难的。同样,当采用邻苯二酚时,所得的成型制品的力学性能和电性能也令人不满意。因为邻苯二酚容易分解。

工业界强烈需要芳香族聚酰亚胺组合物,希望它能完全摆脱以上所提到的那些缺点。

本发明的目的是提供可用于生产成型制品的芳香族深既亚胺的组合物,该制品不仅具有良好的力学性能,而且还具有良好的电性能。

本发明另一个目的是提供可用作清漆、喷漆和粘合剂的芳香族聚酰亚胺组合物。

以上所述的目的,可由本发明的芳香族聚酰亚胺组合物来达到。它包括以下二个组分: (1)高分子量的芳香族聚酰亚胺树脂,它是从作为芳香族四羧酸组分的主要酸成分的3,4,3',4'一联苯四羧酸及其酸酐、盐和酯中所选择出的至少一种化合物,与作为芳香族二版组分的主要胺成分的4,4'二氨基二苯醚进行缩聚一亚胺化反应制得的。(2)混合溶剂,基本上含有以重量计占10%以上的第一溶剂,其可为从萘酚类和同苯二酚类中所选择的至少一种化合物,还含与之相搭配的第二溶剂组分,可以从苯酚和甲酚类中选至少一种,二者组成混合溶剂。芳香族聚酰亚胺能溶于这种溶剂中。

在芳香族聚酰亚胺组合铀中。将一芳香族聚酰亚胺树脂溶解在混合

溶剂中。

芳香族聚酰亚胺树脂是由芳香族四羧酸组分与芳香族二胺组分经缩聚一亚胺化反应而得到的产物。

这种芳香族二般组分,可以用 4, 4'-二氨基二苯醚。也就是说。在芳香族二胺组分中 4, 4'-二氨基二苯醚的含量比较好的是取 4 0-100克分子%,更好的是取 5 0-100克分子%,最好的是 7 0-100克分子%。

芳香族二胺组分中,除了可以包含 4, 4'—二氨基二苯醚外,还可以有作为基本组成的辅助胺,并可以从下列化合物中选出至少一种。例 4, 4'—二胺—3, 3'—二甲基联苯、4, 4'—二氨基二苯基硫醚、4, 4'—二氨基二苯基甲烷、4, 4'—二氨基一3, 3'—二甲基二苯基醛、1, 4—苯并二胺、1, 3—苯并二胺、4, 4'—二氨基二苯基酮、基偶氮苯、4, 4'—二氨基二苯基砜和4, 4'——氨基二苯甲酮。一般用用量是 4 0 克分子%或 4 0 克分子%以下。比较好的用量是 5 0 克分子%以下。 5 0 克分子%以下。 最好的用量是 8 0 克分子%或 8 0 克分子%以下。

生产芳香族聚酰亚胺树脂过程中的一个范例。是用芳香族四羧酸组 3 分与芳香族二胺组分一起缩聚。然后所得缩聚产物(聚酰胺酸)亚胺化 成相应的聚酰亚胺。

而在生产芳香族聚酰亚胺树脂过程中的另一个范例,是用芳香族四 羧酸组分与芳香族二胺组分的缩聚反应,而后,缩聚反应产物的亚胺化 是在相当高温度下例如从90℃到200℃,在溶剂中进行的,这就 是一步法。在一步法的反应中所用的混合溶剂最好是与本发明合成聚既 亚胺所用的混合溶剂同一类型。

在一步法的反应过程中, 会产生水, 它作为反应的付产物面生成。在缩聚和亚胺化反应时, 水可以分散在反应溶液中, 可以用恒沸蒸馏将水与部分溶剂一起从所得溶液中除去。

可用于本发明的这种芳香族聚酰亚胺树脂,具有较高的分子量,其相应的比浓对数粘度为 1 — 2, 该粘度是在 4 — 氯代酚中, 在温度为 50 ℃条件下测得的,浓度为 0.5 克/100 毫升。

可用于本发明的这种混合溶剂。基本组成为(1)以重量计占10%以上的第一溶剂组分。最好是从10%到90%,更好是从40%到8080%,第一溶剂组分可以从萘酚和同苯二酚中选一种(2)基本组成中与第一溶剂搭配的是第二种溶剂组分,可以从酚、甲酚中选一种。萘酚包括4一萘酚。甲酚包括邻一甲酚,间一甲酚和对一甲酚。

用本发明的这种特殊的混合溶剂。溶解这类高分子量的芳香族聚酰亚胺树脂的效果最好。所得溶液的浓度最高。所得溶液组合物是非常有用的,它可以生产出具有优异力学性能和电性能的成型制品。

芳香族聚酰亚胺组合物的制备过程,是将芳香族聚酰亚胺树脂粉与混合溶剂混和并溶解于该溶剂中,其溶解操作温度在90℃到200℃。另外,芳香族四羧酸组分和芳香族二胺组分,基本上是以等克分子量溶解于与本发明所合成的芳香族聚酰亚胺所用的同样类型的混合溶剂中。

反应溶液在搅拌下以及温度为90℃到200℃下进行缩聚和亚股化。

在所得到的芳香族聚既亚胺组合物中,聚酰亚胺树脂的最好浓度以重量计是从2%到20%,更好的是从5%到15%。同样,芳香族聚 既亚胺组合物的旋转粘度,最好是从1到200,000泊,更好是从1到500泊。

这种芳香族聚酰亚胺组合物, 经过长时间的储存, 仍具有很高的稳定性。

因此, 甚至在温度达100℃之下, 芳香族聚酰亚胺组合物贮存了 15小时后, 芳香族聚酰亚胺组合物的旋转粘度仍与原来水平保持一致。

芳香族聚酰亚胺组合物,可以用于生产成型制品或涂层。在此组合物中,被溶解的树脂基本上是完全亚胺化的树脂,所以,在成型制品或涂敷操作中不会有水生成。通常,这种芳香族聚酰亚胺合成物具有极优异的成型特性(制模或涂敷),所得成型制品或涂层的表面光滑。

这种芳香族聚酰亚胺组合物,可用涂敷方法转变成成型制品。例如 薄膜或薄板,也可以用作涂敷漆,用在涂敷导电材料,例如电线或电缆。还可作涂料,或作粘合剂。

本发明之芳香族聚酰亚胺组合物可用于衢耐高热的加热容器上。在加热容器内表面和外表面涂一层。这样耐热效率就特别高。

在本发明的这种芳香族聚酰亚胺组合物中,要制得高分子量的特定 芳香族聚酰亚胺树脂,主要是采用 3, 4, 3', 4'一联苯四羧酸作合 酸组分和采用 4, 4'二氨基二苯醚作合胺组分反应面制得。这样制得 的成型制品或涂层,有极优异的力学性能(抗拉强度)。同时,在本发 明芳香族聚酰亚胺组合物中,使用特殊的混合溶剂,其中没有卤代化合 物,硝基化合物以及邻二苯酚化合物。这种组合物制得的成型制品或涂 层具有满意的电性能。同时混合溶剂的除去和回收,极易进行,并且所 消耗的能量小低。 本发明将进一步利用特殊的实例来作解释,然而,这只是代表性的,而不会限制本发明的范围。

实施例1:

在容量为14立升的园筒形聚合反应器中。加入540克的3,4,31,41 联苯四羧酸二酸酐,(下文称之为5—BPDA),并将360克的4,41—二氨基二苯醚,(下文称之为DADE),和6.6立升的B—甲基—2—吡咯烷酮—起与之混和。所得的混合物在室温下(约为25℃)搅拌6小时,使3,4,31,41—联苯四羧酸二酸酐与4,41—二氨基二苯醚进行缩聚。所得缩聚产物的溶液大约含以重量计12%的聚酰胺基酸,该溶液的旋转粘度大约为6000厘泊。所得的聚酰胺酸的比浓对数粘度为2.8。

在装有搅拌器、温度计和带有存水容器的回流冷凝管的三口瓶中,加入2公升的聚酰胺基酸溶液,随后滴加100毫升的三乙胺。反应混合物逐渐加热,在大约3小时内,反应温度从140℃升高到200℃。这时就生成了水,并从反应系统中把它除掉。反应混合物的黄色沉淀就是芳香族聚酰胺树脂。 沉淀呈粒状结晶,用过滤的方法将其从反应混合物中分离出来,然后用甲醇洗涤,再用丙酮洗,最后在100℃下干燥。所得到的芳香族聚酰亚胺树脂的比浓时数粘度为1.18,亚胺化程度为95%以上。其是由细粒结晶聚结在一起组成的,细粒结晶的大小大约为2微米。

溶液的制备是将15.0克的聚酰亚胺树脂溶解于85.0克的混合溶剂中,混合溶剂是同苯二酚与苯酚。其重量比为50:50。混合物在油浴中且温度为110℃时加热1小时以溶解。

所得芳香族聚酰亚胺溶液中有以重量计 1 5 %的芳香族聚酰亚胺树脂。 该溶液的旋转粘度为 1 0 0 泊。

将芳香族聚酰亚胺溶液涂敷在一块水平的玻璃板上。得到的涂层厚

度为0.18克/厘米²。所得的芳香族聚酰亚胺溶液的薄层在温度170℃时加热1小时,220℃时烘1小时,最后温度达到300℃时再烘1小时,同时吹空气以蒸发掉混合溶剂。所得的芳香族聚配亚胺的树脂薄膜的厚度为25微米,并呈橙色。该薄膜在温度25℃时经受的抗拉强度试验与ASTMD882—64T标准一致,结果是薄片的抗拉强度是21.5公斤/毫米²,极限伸长为85%。

实施例2:

在容量为300毫升的摸瓶中,加入1Q8克的3,4,3',4'一联苯器羧酸二酸酐、7.2克的4,4'一二氨基二苯醚以及82克间苯二酚与82克的苯酚混合的混合溶剂。烧瓶放入油浴中加热以溶解。反应混合物加热至温度为170℃并维持在170℃。搅拌这时反应混合物的粘度随搅拌时间的延长面增加,也就是在反应混合物中,芳香族聚酰亚胺树脂的分子量,随反应时间的延长面增加。

在同苯二酚与苯酚的重量比为50:50的混合溶剂中,以重量计,含11%的聚酰亚胺树脂,其反应混合物的旋转粘度。在170℃搅拌5小时后,其值为100泊(在100℃)。 面在170℃时搅拌15小时后,则其值为250泊(在100℃)。 也就是说。 芳香族聚酰亚胺溶液的旋转粘度,随时间的延长。 其增加的值不大。

实施例3:

按实施例2中同样操作。混合溶剂用60克的同苯二酚和60克的苯酚。这时反应混合物中大约含15%(按重量计)的所得聚酰亚胺树脂。这样的反应混合物溶液的旋转粘度。在170℃搅拌5小时,其值为1000泊(在100℃)。在170℃搅拌15小时,其值为800泊(在100℃)。也就是说。聚酰亚胺溶液的粘度或聚酰亚胺树脂的分子量随搅拌时间的延长。其粘度值增加蒸大。面聚酰亚胺的氯代酚溶液随反应时间的延长。其旋转粘度则大大地增加。

也就是说本发明的聚酰亚胺溶液显示出了极优异的热稳定性和贮存稳定性。

在170℃搅拌15小时的以重量计含15%的聚酰亚胺树脂的溶液。可用来制备厚度为25微米的薄片。操作按例1同样方式进行。

所得的薄片,其抗拉强度为20.5公斤/毫米。,其极限伸长在大约25℃时为82%。

实施例4:

按例2中叙述的同样操作,只是用82克的J-崇酚代替82克的 间蒸二酚。

反应混合物含有11%(按重量计)的聚酰亚胺, 其混合物在170℃搅拌5小时的旋转粘度为25泊。而搅拌15小时则增加到100泊。

实施例5:

按例 8 中叙述的进行同样操作,只用 6 0 克的 J - 崇酚来代替 6 0 克的 同苯二酚。

反应混合物中含有以重量计15%的聚酰亚胺,混合物的旋转粘度在170℃搅拌5小时后。其值增至100泊(在100℃),搅拌15小时后则增至9000泊(在100℃)。

将旋转粘度为9000泊(在100℃)的聚酰亚胺溶液涂敷于水平的玻璃板上。用300℃的热空气干燥炉烘1小时。最后获得的薄膜的厚度为15微米。并呈黑棕色。其抗拉强度为19.2公斤/毫米。。 极限伸长为83%。受拉的弹性模量为298公斤/毫米。

实施例6:

反应混合物的组成是: 6.62克的 3. 4. 81, 41—联苯四羧酸二酸酐, 0.55克的苯均四酸二酐 (下文称之为 P M D A)。 50克的 4. 41—二氨基二苯醛以及一种混合溶剂。混合溶剂是由 55克的阿艾

苯二酚和55克的苯酚混合而成。反应混合物加热。并在170℃时搅拌5小时。

均相的聚酰亚胺溶液。含聚酰亚胺树脂的10%(按重量计)。其 旋转粘度是120泊(在100℃)。

实施例7:

反应混合物是由下列组成: 7.35克的3, 4, 3', 4'一联苯四羧酸二酸酐, 4.50克的4, 4'二二氨基二苯醚, 5.00克的4, 4'二二氨基二苯醚, 5.00克的4, 4'一二氨基二苯基甲烷以及混合溶剂。 面混合溶剂是由56克间苯二酚和56克的苯酚混合的。 反应物在170℃温度的油浴中加热5小时。均相聚酰亚胺溶液中含10%(按重量计)聚酰亚胺树脂, 所得溶液的旋转粘度为80泊(在100℃)。

实施例8:

按例2所叙述的同样操作进行。用间一甲酚来代替苯酚。反应混合物含11%(按重量计)的聚酰亚胺。该溶液的旋转粘度。在170℃搅拌5小时后。其值为150治(在100℃)。搅拌15小时后,其值为330泊(在100℃)。

具有330泊旋转粘度的所得聚酰亚胺溶液涂敷于玻璃板上。用热空气干燥炉烘1小时。干燥温度为100℃。所得薄膜的厚度为20微米。呈橙色。其抗拉强度为230公斤/毫米。 极限伸长为88%。

实施例9:

按例 4 所叙述的同样操作进行,只是用同一甲酚代替苯酚。

反应混合物含有11%(按重量计)的所得到的聚酰亚胺树脂,反应混合物的旋转粘度。在170°搅拌5小时后,其值增至30泊(在100°C)。搅拌15小时后。其值增至120泊(在100°C)。

用旋转粘度为 1 2 0 泊的聚酰亚胺溶液。按实施例 8 所叙述的同样方法变成薄膜。

所得薄膜。其厚度是23徵米。呈黑棕色。拉伸强度为1Q5公斤/ 毫米² 以及极限伸长为83%。

实施例10:

按实施例2所叙述的同样的聚酰亚胺溶液做成的涂敷清漆, 涂在直径为1毫米的软铜线上, 加热至温度100℃, 保持30分钟, 再在200℃温度下保持30分钟。铜线上形成了一涂层, 其厚度为50微米。

所得到的绝缘铜线。绝缘击穿电压为13仟伏。在负载700克下面。 耐磨100次以上。受热软化温度为500℃。温度在120℃对苯乙烯单体有优异的稳定性。

实施例11:

按实施例 1 0 所叙述的同样操作进行。只是用实施例 4 所叙述的聚 既亚胺溶液。

所得的绝缘铜线。绝缘击穿电压为13仟伏。在700克负载下面。 耐磨100次以上。受热软化温度为500℃以上。对聚苯乙烯单体有 极好的稳定性。